

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007370936

WPI Acc No: 1988-004871/198801

XRAM Acc No: C88-002427

Prepn. of high quality 4-aminomethyl-1,8-diaminooctane - by purificn. of intermediate 1,3,6-tricyanohexane by molecular distn., used to harden polyepoxy resin pesticide intermediate etc.

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62270550	A	19871124	JP 86113592	A	19860520	198801 B
JP 95045440	B2	19950517	JP 86113592	A	19860520	199524

Priority Applications (No Type Date): JP 86113592 A 19860520

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62270550	A		11		
JP 95045440	B2		8	C07C-211/13	Based on patent JP 62270550

Abstract (Basic): JP 62270550 A

4-aminomethyl-1,8-diaminooctane (I) prepn from acrylonitrile (II) comprises (1) electrolytic redn of (II) in presence of quat-ammonium salt(s) to obtain electrolyte contg 1,3,6-tricyanohexane (III) and adiponitrile (IV), (2) removing (IV) from electrolyte to make concn below 2 wt%, (3) sepg (III) from residue by molecular distillation, and, (4) reducing (III) catalytically in presence of Raney-catalyst is liq phase to prepare (I).

Pref in purificn of (III), crude electrolyte is sepd into organic layer and aq layer. Organic layer is distilled by usual distillation column to reduce content of (IV) to 5-15 wt%. Residue is distilled by molecular distn appts to lower (IV) content below 2 wt% (pref below 1 wt%), then, resulting matter is redistilled by molecular distillation appts to prepare high purity (III). In catalytic hydrogenation of (III), (III) is washed with water, then hydrogenated to (I) in presence of 5-10 wt% Raney-cobalt catalyst at 50-120 deg C under 3-100 atm in lower alcohol (e.g. aq ethanol).

USE/ADVANTAGE - (I) is useful as hardening agent of epoxy resins, anticorrosion agent or intermediate of pesticide, urethane etc. By sepg. (III) by molecular distillation, quality of (III) is improved markedly, so (III) can be reduced under mild conditions and quality and yield of (I) is improved greatly.

0/0

Title Terms: PREPARATION; HIGH; QUALITY; AMINOMETHYL; DI; AMINO; OCTANE; PURIFICATION; INTERMEDIATE; TRI; CYANO; HEXANE; MOLECULAR; DISTIL; HARDEN ; POLYEPOXIDE; RESIN; PEST; INTERMEDIATE

Derwent Class: A60; C03; E16

International Patent Class (Main): C07C-211/13

International Patent Class (Additional): B01J-025/02; C07B-061/00;

C07C-085/12; C07C-087/20; C07C-209/48

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-E05; A02-A; A05-A01B1; A05-G01A; A08-D03;

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-270550

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)11月24日  
 C 07 C 87/20 6785-4H  
 85/12 6785-4H  
 // B 01 J 25/02 Z-7918-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 4-アミノメチル-1, 8-ジアミノオクタン<sup>1</sup>の製造方法

⑯ 特 願 昭61-113592

⑰ 出 願 昭61(1986)5月20日

⑱ 発 明 者 山 高 一 則 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 大 島 昭 三 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 清 水 猛

## 明 細 書

## 1 発明の名称

4-アミノメチル-1, 8-ジアミノオクタン<sup>1</sup>の製造方法

## 2 特許請求の範囲

(1) 第4級アンモニウム塩の存在下アクリロニトリルの電解還元により、アジボニトリルおよび1, 3, 6-トリシアノヘキサンを含む電解液を得、該電解液からアジボニトリルを2重量%以下になるまで除去して1, 3, 6-トリシアノヘキサンを含む高沸物残渣を得、次いで、該高沸物残渣から1, 3, 6-トリシアノヘキサンを分子蒸留によつて蒸発留出させ、該1, 3, 6-トリシアノヘキサンをラネー型触媒を用いて液相水添することを特徴とする4-アミノメチル-1, 8-ジアミノオクタン<sup>1</sup>の製造方法。

(2) 高沸物残渣中に含まれるアジボニトリル濃度が1重量%以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) アジボニトリルの除去が蒸留塔による蒸留

によつて行なわれ、次いで分子蒸留によつて行なわれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 分子蒸留によつて得た1, 3, 6-トリシアノヘキサンを水洗浄処理した後に水添に供する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) 1, 3, 6-トリシアノヘキサンの水添が、ラネーコバルトを触媒として用い、かつ水を助触媒として用いて行なわれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 1, 3, 6-トリシアノヘキサンの水添が、ラネーニッケルを触媒として用い、あらかじめ反応器中に触媒、助触媒、溶媒、水素を入れ、触媒濃度1~50重量%で反応器中に1, 3, 6-トリシアノヘキサンを0.005~0.5g/㎖・g-触媒の平均速度で逐次的に添加しながら行なわれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) 1, 3, 6-トリシアノヘキサンの反応器への添加終了後、水素吸収が実質的になくなるまでの時間、すなわち、後反応時間が3時間以内である特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、アクリロニトリルの電解還元によつてアジボニトリルとともに得られる1,3,6-トリシアノヘキサン(以下、T.C.H.と略す)を電解液から精製して取り出し、次いで、接触水添して4-アミノメチル1,8-ジアミノオクタン(以下、A.D.O.と略す)を製造する方法に関するものである。

A.D.O.は一分子中に3種類の一般アミンを有する特殊な化合物であり、エポキシ硬化剤、防錆剤、農薬、ウレタン、高分子凝集剤等広範囲の分野に利用できるものである。

## (従来の技術)

従来から提案されている方法としては、米国特許第3246000号明細書中およびジャーナル・オブ・オーガニク・ケミカル(J.Org.Chem.), 30(5), 1351(1965)に記載されている。すなわち、アクリロニトリルを4級アンモニウム

- 3 -

## (問題点を解決するための手段および作用)

本発明者らは、アクリロニトリルの電解還元によつて得られる高沸オイルから商品値のT.C.H.を得ることを目的として鋭意研究した結果、まず、高沸オイル中のアジボニトリルを2重量%以下にし、次いで、高沸オイルからのT.C.H.の単離を、いわゆる一般的な蒸留法ではなく、分子蒸留法で行なうことにより、高沸オイル中に含まれる化合物の分解を極力抑えることができ、かつ高沸不純物および分解物の混入のない高品質のT.C.H.を得ることができることを見出した。その結果、T.C.H.の水添において、触媒の劣化を大幅に防止でき、かつA.D.O.への収率の向上も可能にできた。

本発明は、以上の知見に基づくものであり、第4級アンモニウム塩の存在下アクリロニトリルの電解還元により、アジボニトリルと1,3,6-トリシアノヘキサンを含む電解液を得た後に、アジボニトリルを2重量%以下にまで除去して1,3,6-トリシアノヘキサンを含む高沸物残渣を得、次いで、高沸物残渣から分子蒸留によつて1,3,6-

- 5 -

塩の存在下に電解還元してアクリロニトリルオリゴマーを得、高沸オイルを蒸留してT.C.H.を得、次に、水素添加用金属触媒、例えば、ラネー型触媒、担持ニッケル触媒、白金触媒、パラジウム・カーボン触媒等や $\text{LiAlH}_4$ の如き還元試薬を用いて水素添加することによつて、A.D.O.に転化し得るとしている。

## (発明が解決しようとする問題点)

従来の方法では、いわゆる高沸オイルからのT.C.H.の精製は、一般的な蒸留方法で行なわれていると思われる。もちろん一般的蒸留によつて精製は可能であるが、本発明の比較例にも示したとおり、T.C.H.の品質に問題のあることが推測される。したがつて、T.C.H.の水添に当つては、ラネー・コバルト触媒を用い、液体アンモニアを溶媒として用い、水素圧力として数100気圧という高い圧力を用いるという方法で行なっているが、A.D.O.への収率は概して低く60%程度にとどまっている。

- 4 -

トリシアノヘキサンを蒸留単離し、このようにして得た1,3,6-トリシアノヘキサンをラネー型触媒を用いて液相水添して4-アミノメチル-1,8-ジアミノオクタンを得ることを特徴とするものである。

本発明のアジボニトリルおよびT.C.H.を含む電解液は、1対の陰極と陽極とが陽イオン交換膜で仕切られた陰極室と陽極室とから成るいわゆる隔膜電解槽を用いても得られる他、イオン交換膜のない単一電解槽を用いても得ることができる。これらの電解は、例えば、特公昭45-24128号公報、特公昭40-4733号公報、特開昭59-59888号公報、特開昭59-185788号公報等において知られている。例えば、隔膜電解槽を用いた電解は、次のようにして行なわれる。陰極は、一般に水素過電圧の高いものが使用可能であり、例えば、鉛、亜鉛、カドミウム、タリウム、グラフアイトなど、およびそれらを主成分とする合金が挙げられる。特に、鉛、カドミウム、およびそれらを主成分とする合金が最適である。

- 6 -

陽極は鉛、鉛合金、白金等、耐食性の高いものであればよいが、鉛あるいは鉛合金が好ましい。

隔膜としては一般に、陽イオン交換膜が用いられ、硫酸水溶液が陽極液として用いられる。

陰極液は、アクリロニトリル、アジポニトリル、T.C.H.、その他の副生物、水、伝導性支持塩から成り、油、水に分離したエマルジョンになるか、アクリロニトリルが過剰になることによつて均一溶液になつているか、いずれかの状態である。伝導性支持塩は、一般式



(式中、 $R^1, R^2, R^3$ は炭素数1~5のアルキル基、 $R^4$ は炭素数1~16のアルキル基、 $X^-$ は硫酸、アルキル硫酸、リン酸などのアニオンを表わす。)で示される第4級アンモニウム塩が挙げられる。

電解液のpHは5以上が望ましく、好ましくは5.5以上、さらに好ましくは6以上であり、pH11以上になるとアクリロニトリル等の加水分解などの副反応が生じ好ましくない。

- 7 -

液になつている場合、例えば、水およびメチレンクロライドを加え、水層に4級アンモニウム塩を抽出し、油層にアジポニトリル、T.C.H.、アクリロニトリル等を抽出する。それぞれの場合とも、油層から低沸物、アジポニトリルを一般的な蒸留法により除去すると、T.C.H.を含む高沸物残渣が得られる。この高沸物残渣には、T.C.H.が主成分として含まれているが、アジポニトリルも5~15重量%が含まれている他、アクリロニトリルの4量体、5量体といった高沸物も10~15重量%も含まれており、その他少量の4級アンモニウム塩、金属化合物等も含まれている。このようにして得た高沸物残渣をそのまま分子蒸留にかけてもT.C.H.は得られるが、アジポニトリルを多量に含んだ状態でT.C.H.を大量に蒸発させることになるため、真空度の調節が難しく、かつ突沸現象が起こってくるため、T.C.H.への飛沫同伴が多量に発生する。そのため、得られたT.C.H.の品質が悪くなることは避け得ない。したがって、高品質のT.C.H.を分子蒸留で得るためには、高沸物残渣

- 9 -

また、陰極液の一部または全部を連続的または断続的に抜き出し、該抜き出し液をイオン交換樹脂により精製し、循環、再使用しながら電解することが場合によつては好ましい。電解時における電槽内の電解液温度は、通常40~60℃の範囲であり、電流密度は陰極表面1dm<sup>2</sup>当り、通常5~40アンペアの範囲である。

陰極と陽極の距離は、隔膜を介して通常1~10mmであり、陰極液、陽極液がそれぞれ、通常0.5~4.0m/secの線速度で通過する。

本発明において、アジポニトリルおよびT.C.H.を含む電解液からのT.C.H.の単離は、次のように行なう。

電解液が油水のエマルジョンになつている場合、未反応アクリロニトリルおよび副生物プロビオニトリルを蒸留除去後、エマルジョン破壊を行ない、油水の2層に分離する。水層には4級アンモニウム塩が分配し、油層には若干の水、低沸物、アジポニトリル、T.C.H.、その他高沸物等が分配する。一方、電解液が過剰のアクリロニトリルで均一溶

- 8 -

中に含まれるアジポニトリルを2重量%以下に抑えておくことが必要になる。もちろん少なければ少ないほどよいが、1重量%以下に抑えておくことがより好ましい。

電解液油層からのアジポニトリルの除去は、前述のように一般的な蒸留塔による蒸留でも、アジポニトリルを5重量%以下に下げることが可能であるが、蒸留塔ボトム温度が上ってくるため、ボトムでの分解も多く発生する等かなり難しくなる。したがって、蒸留塔による蒸留で一挙にアジポニトリル濃度を2重量%以下にまで下げるのではなく、まず、前述のように5~15重量%の濃度にまで下げ、次に、その高沸物残渣を分子蒸留器にかけて、アジポニトリル濃度を2重量%以下に下げるといふ2段階操作を行なうことが好ましい。

分子蒸留を行なう装置としては、種々の型式のもの、例えば、流下膜式、遠心式、ボットスチル型、ブラン式等が工業的に用いられており、これらのいずれの方式のものを用いても可能であるが、一般的には流下膜式分子蒸留器が用いられている。

- 10 -

アジボニトリルを低濃度に下げる場合、少々突沸が生じて留出物中に高沸成分が混入してきても問題ない。したがって、分子蒸留条件も厳密に設定する必要もない。例えば、設定条件としては、真空度0.05~7 mmHgで、加熱温度が130~240℃の範囲でよく、高沸物残渣の供給速度を調節することにより、アジボニトリル濃度を2重量%以下にすることが可能である。

低濃度アジボニトリル含有高沸物残渣からのT.C.H.の分子蒸留について説明する。

この分子蒸留は厳密に行なう必要がある。突沸を起こしたり、高沸残渣液からのT.C.H.の蒸発割合をあまりに多くすると、飛沫同伴、残留液の熱分解等が生じ、留出T.C.H.の品質が低下してくる。留出T.C.H.の品質評価は、T.C.H.の水添がいかにかうまく進むかの水添評価が一番確実であるが、一次評価としては、色度（ハーゼン番号）および酸価（T.C.H. 100g当りのN/10 NaOHのcc数）が一つの目安となる。すなわち、ハーゼン番号が1000以下、好ましくは500以下、酸

- 1 1 -

好ましくは0.5~10倍量である。

次に、T.C.H.の液相水添であるが、一般的な水素添加用金属触媒、例えば、ラネー型触媒、担持ニッケル触媒、白金触媒、パラジウム・カーボン触媒等や $\text{LiAlH}_4$ の如き還元試薬を用いて水素添加することによつて、A.D.O.に転化することは可能であるが、ラネー型触媒、いわゆるラネーコバルト、ラネーニッケルを用いて水添することが工業的意味からは必要である。

ラネーコバルトを用いた水添は、次のように行なわれる。溶媒として液体アンモニアを用いて、数100気圧の高圧で水添することもちろん可能であるが、少量の水を反応系内に共存させることにより、液体アンモニアを溶媒として用いることなしに、実質的に無溶媒の系で水添させることも可能であり好ましい。後者の反応について詳述する。この反応系においては、反応系に共存させる少量の水以外には、他の有機溶媒や、助触媒を必要としないが、敢えてこれらの使用を除外するものではないことは勿論である。また、本発明に

- 1 3 -

価が1.5以下、好ましくは1.0以下になるようなT.C.H.を分子蒸留で得ることができるよう操作条件を設定することが必要である。すなわち、真空度0.02~0.5 mmHgで、加熱温度150~240℃の範囲内で、高沸物残渣の供給速度を調節し、T.C.H.の留出率を80重量%以下、好ましくは70重量%以下にするように分子蒸留操作を行なうことが好ましい。

次に、分子蒸留によつて得たT.C.H.の水洗浄処理であるが、この処理によつて、理由は明確ではないが、明らかに水添反応が好ましく行なえるようになる。水洗操作は単にT.C.H.と水とを加え、十分に振とうした後静置し2層分離するというバッチ操作でもよいし、洗浄塔形式の連続操作でももちろんかまわない。水の量は、T.C.H.水添に与える効果の点では多い方が好ましいが、T.C.H.が水に一部溶解するため、使用する水の量が多すぎると、T.C.H.の水への溶解損失が多くなる。したがって、T.C.H.単位重量当りの水の使用量は、0.2~20倍量用いることが好ましく、より

- 1 2 -

おいて反応系に共存させる水とは、化学的な意味での水であつて、それを反応系へ加える時の状態が水単独であることに限るものではなく、それ以外の状態としては、例えば、展開したラネーコバルトの水スラリーに含まれる水、あるいは原料のT.C.H.に含まれている水、溶媒や助触媒等を併用する場合には、それらに含まれている水など、いかなる状態で加えられた水であつてもかまわない。必要な水の量は、反応器に仕込まれるT.C.H. 1重量部に対して、有意な量であれば非常に少くても、水添条件の緩和には効果が認められるが、実用的な量としては、T.C.H. 1重量部に対して、0.03重量部以上である。それ以上の水分の量の増大は0.05~0.10重量部の添加が、その効果を極大となし、さらに水分を増大させると、徐々に水添速度の低下、およびA.D.O.収率の低下を招来する。

次に、ラネーコバルトの使用量については、本質的には制限がないものゝ、実施に当つては実用的な反応条件下で数時間以内で水添が終点に達す

- 1 4 -

ることが望ましいし、また、経済的な面より触媒の使用量はなるべく少くしなければならないから、自ずと制限される。すなわち、その使用量の下限は、反応温度 $100\sim160^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力 $20\sim60\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 程度の反応条件下で、実用的な反応時間として $2\sim7$ 時間程度で反応を完結させるには、前述の量の水分の存在下で、T.C.H. 1重量部に対して、展開ラネーコバルトとして $0.005$ 重量部以上、好ましくは $0.01$ 重量部以上である。また、触媒使用量の上限は、反応液スラリーを機械的に攪拌して水素ガスと反応液スラリーの接触効率を高める際に、攪拌可能かつ反応熱除去が可能という化学工学的見地から、および触媒の劣化による損失をなるべく少く抑えろと云う経済の見地から決められる。すなわち、T.C.H. 1重量部に対して、展開ラネーコバルトとして $0.20$ 重量部以下、好ましくは $0.10$ 重量部以下である。

次に、反応温度および反応圧力についてであるが、工業的に実施する場合には、実用上妥当な反応速度が必要であることは自明であり、それは、

- 15 -

法を採ることによつて、反応を円滑に進行させ、完結させることができるため、この方法で行なうことが好ましい。この方法の詳細について述べる。

用いられるラネーニッケル触媒は特に限定されない。通常市販されているものであればよい。一般的には、ラネーニッケル触媒はアルミニウム合金として市販されており、アルカリを用いてアルミニウムを溶かし出す、いわゆる展開操作により、水添反応触媒として用いられる展開ラネーニッケルとすることができる。この展開操作にも種々の方法があり、一般的には、W-1~W-8の代表的な方法があるが、これらのいずれの方法を用いて得たラネーニッケル触媒を使用してもかまわない。触媒濃度も特に限定されないが、反応器中に仕込んだ溶媒、助触媒に対して $1\sim50$ 重量%が好ましい。 $1$ 重量%より少ないと、反応効率が低く、 $50$ 重量%より多いと、反応液全体の攪拌混合の点で問題が出てくる。

用いられるアルコール溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール等の一般的なアルコール

- 17 -

$2\sim6$ 時間で反応が完結するのが適当であるが、そのためには、反応温度が $80\sim200^{\circ}\text{C}$ において、反応圧力が $10\sim100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ であることが必要である。さらに、より好ましくは、反応温度が $100\sim170^{\circ}\text{C}$ 、かつ反応圧力が $20\sim80\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ であり、この条件は、触媒の使用量がより少くても、D.A.O.の収率が高いという点で好ましいものである。

ラネーニッケルを用いた水添は、次のように行なわれる。ラネーニッケルを触媒として用いた場合、全ての試薬(すなわち、T.C.H.、溶媒、触媒、助触媒、水酸化アルカリ、水素)を反応器に仕込んでから反応を行なうと、反応は進行し、水添を行なうことは可能であるが、場合によつては反応が完結しないことがあり、収率も十分ではない。全ての試薬を反応開始前に仕込んでしまうのではなく、例えば、あらかじめ反応器中に溶媒、触媒、助触媒、水素を入れ、反応条件下に保持されたラネーニッケルスラリーの入った反応器の中へ、原料のニトリル化合物を逐次添加してゆくと云う方

- 16 -

でよいが、触媒活性の維持、生成物および原料の溶解性という観点からはエタノールが好ましく、特に $1\sim20$ 重量%の水を含有した含水エタノールが好ましい。エタノール中の水濃度が $20$ 重量%を超えるようになると、反応収率の低下が起つてくる。また、 $1$ 重量%より少ない量の水濃度にするとは、反応全体の水バランスを考えると実質的に難しい。用いられる水酸化アルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等であり、 $10\sim50$ 重量%の水溶液として反応器に仕込まれ、副生物生成を防止する助触媒として作用する。添加量は、 $100\%$ 水酸化アルカリとして、溶媒に対して $0.1\sim1.0$ 重量%である。量が少なすぎると助触媒としての効果が少なすぎ、多すぎるとニトリルの加水分解等が起つてくるため好ましくない。

次に、反応温度および水素圧力であるが、それぞれ $50\sim120^{\circ}\text{C}$ および $3\sim100\text{ atm}$ で反応を行なうことが好ましい。一般的には、反応温度、圧力が高いほど反応速度は速くなるが、高いほど

- 18 -

有利というわけではない。反応温度が120℃を超えるようになると、圧力も高まってくるだけでなく、副反応生成物であるN-アルキル化物の生成も増大してくる。50℃より低い温度では、反応速度がかなり低くなる。より好ましい温度は70～100℃の範囲である。水素圧力はプロセスの経済性に与える影響が大きいばかりでなく、反応によつては、水素圧力の増大は反応の選択性を低下させることがあると言われている〔アール・エル・オーガスチン、フラインケミカルにおける水素化反応、1974年刊、日刊工業新聞社、P-48〕。また、あまり低いと実質的に反応が進行しなくなる。より好ましい水素圧力は5～50 atmである。

次に、T.C.H.の反応器への添加についてであるが、これはT.C.H.の水添反応に大きく影響することは前述のとおりである。反応系内のT.C.H.濃度が増加してくると、触媒活性が低下する現象が起つてくる。その結果、水添反応速度が低下し、さらに、それによつてますます触媒活性が低下す

るという悪循環に陥り、ついには反応が停止してしまうことがある。その結果、反応収率も低くなる。このような現象が起こる理由はよくはわからないが、T.C.H.の3種類のニトリル基のうち、側鎖ニトリル基が最も水添されにくく、この側鎖ニトリル基の反応系中での濃度が増加してくると、触媒表面上に付着し触媒活性を低下させる原因になつていのではないかと推定される。

したがって、特定の反応条件下で、T.C.H.、特に側鎖ニトリル基の反応系内での濃度を一定濃度以下にし、反応系内に未反応分の蓄積が起らないようにすることが、触媒の劣化防止とその結果としての反応収率の向上には好ましい。この要件を達成するためには、T.C.H.の水添速度を十分考慮しながら反応系内にT.C.H.を添加していくことが必要である。T.C.H.水添の反応速度には、反応温度、水素圧力、触媒濃度等が密接に関係するが、最も大きく影響する因子は触媒濃度である。すなわち、単位触媒当り、単位時間当り、T.C.H.の負荷をどの程度にするかが最大のポイントであ

- 19 -

- 20 -

る。反応器中に添加するT.C.H.の添加速度は平均で0.005～0.5 g/min・g-ラネーニッケル触媒、より好ましくは0.008～0.2 g/min・g-ラネーニッケル触媒、さらに好ましくは0.008～0.045 g/min・g-ラネーニッケル触媒である。T.C.H.の添加速度はあくまでも平均速度であり、連続的に添加してもよく、また、間歇的に添加してもよいが、連続に近い条件下で添加する方が好ましい。T.C.H.の反応器内への添加速度は、もちろん反応温度、水素圧力に関係してくる。反応温度が高く、かつ水素圧力も高ければ相対的にT.C.H.の添加速度を速くすることが可能になり、両因子が低ければ相対的に添加速度を低くする必要がある。いずれにしても、単位触媒当り、単位時間当りのT.C.H.の添加速度が遅ければ遅いほど触媒劣化の防止の点からは好ましく、反応収率も向上するが、生産効率という点から下限が設定される。さらに、反応系内での未反応ニトリル基の蓄積および触媒活性との関連という観点からは、T.C.H.の反応器への添加終了後に水素吸収が実質

的になくなるまでどの程度反応を継続するかという、いわゆる後反応時間が重要なファクターである。水素吸収が実質的になくなるという意味は、実施例にも示したとおり、圧力ゲージ変化が毎分0.1 kg/cm以下の水素吸収速度になつた時点を言い、いわゆる完全になくなつた時点ではない。後反応時間があまりに長いということは、反応系内へのT.C.H.の添加速度が速すぎるため、反応系内に未反応ニトリル基が蓄積していることを意味しており、結果として触媒にダメージを与えることになり、かつ収率も悪くなる。T.C.H.の反応速度に応じて(すなわち、触媒活性、反応温度、水素圧力)、T.C.H.の添加速度を決めることが必要であり、後反応時間はそれを決定する基準となる。すなわち、後反応時間が3時間以下になるように、より好ましくは60分未満になるようにT.C.H.の添加速度を設定することが好ましい。

次に、T.C.H.の反応器への添加の終了をどう判断するかであるが、反応系内のA.D.O.濃度があまりに濃くなると、反応に悪影響が出てくるため、反応系内のA.D.O.濃度という観点からは、反応液中のA.D.O.濃度を80重量%以下に抑えることが好ましい。

- 22 -

- 21 -

## (実施例)

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

電解槽は  $1\text{ m} \times 90\text{ cm}$  の通電面を有す鉛合金を陰極、同じ通電面を有す鉛-アンチモン合金を陽極として用い、陽イオン交換膜で陰極室と陽極室に仕切られており、各極板とイオン交換膜の間に、極板の通電面と同じ形に切り抜いた  $2\text{ mm}$  厚みのポリエチレンシートをはさみ、各極板を固定した。

陽極室には陽極液が陽極液タンクから、陰極室には陰極液タンクから陰極液が循環して供給され、陽極液として  $10$  重量%の硫酸水溶液を用い、陽極室での線速度が  $2\text{ m/sec}$  になるように循環した。

陰極液として、アクリロニトリル約  $25$  重量%、アジポニトリル約  $60$  重量%、プロピオニトリルおよび T.C.H. と水である有機相と、該有機相と平衡組成にあり、テトラエチルアンモニウム硫酸約  $10$  重量%を含有する水相を容積比  $2$  対  $8$  で混合したエマルジョンを用い、硫酸で  $\text{pH } 7.5$  に調整

- 23 -

温度  $230^\circ\text{C}$ 、高沸物残渣供給速度  $7.0\text{ g/min}$  で操作した。アジポニトリル  $7.1$  重量%含有高沸物残渣供給量  $5860\text{ g}$ 、留出量  $424\text{ g}$ 、蒸留残渣量  $5436\text{ g}$  であった。留出液組成はアジポニトリル  $81.0$  重量%、T.C.H.  $19.0$  重量%であり、アジポニトリル除去率は  $82\%$  であった。蒸留残渣中のアジポニトリル濃度は  $1.38$  重量%であった。

次に、アジポニトリル  $1.38$  重量%含有高沸物残渣からの T.C.H. の単離を、上記と同じ分子蒸留装置を用いて行なった。真空度  $0.1\text{ mmHg}$ 、外壁面加熱温度  $180^\circ\text{C}$ 、高沸物供給速度  $2.2\text{ g/min}$  で操作した。高沸物供給量  $2000\text{ g}$ 、留出量  $1100\text{ g}$ 、蒸留残渣  $900\text{ g}$  であった。留出液組成は、T.C.H. が  $96.0$  重量%、アジポニトリルが  $2.5$  重量%であった。留出液の色度は HAZEN  $450$  であり、酸価は  $0.7$  であった。蒸留残渣の  $25^\circ\text{C}$  における粘度は  $784\text{ cp}$  であった。

次に、内容積  $2.0\text{ L}$  の撹拌機および加熱冷却兼用ジャケット付ステンレス製オートクレーブ

- 25 -

し、線速度  $2\text{ m/sec}$  で陰極室に循環して、電流密度  $30\text{ A/dm}^2$  をかけ、 $50^\circ\text{C}$  で電解した。

イオン交換樹脂として、テトラエチルアンモニウム型にしたイミノ酢酸タイプの樹脂 (Lewatit TP207)  $50\text{ cc}$  を用いた。イオン交換樹脂に供給する液は陰極液水相からアクリロニトリルを除去した液を用い、処理速度は  $5\text{ cc/AH}$  とし、キレート樹脂塔から出てきた液は陰極液タンクに循環した。上記電解条件で  $2000$  時間、連続運転した結果、アジポニトリルの収率が  $89\%$  であり、T.C.H. の収率が  $7.0\%$  であった。

上記電解で得られた油層を集め、アクリロニトリル、プロピオニトリル、水を蒸留除去し、次いで、減圧蒸留塔で減圧蒸留してアジポニトリルを除去した。この残渣中のアジポニトリル濃度は  $7.1$  重量%、T.C.H. 濃度は  $81.0$  重量%であった。この高沸物残渣からのアジポニトリルの除去を、スミス式実験室用分子蒸留装置 (神鋼フアウドラ-社製、2 型、伝熱面積  $0.032\text{ m}^2$ 、ガラス製) を用いて行なった。真空度  $5.0\text{ mmHg}$ 、外壁面加熱

- 24 -

(以下、単にオートクレーブと略す) に、市販のラネーコバルト合金 (川研フアインケミカル製、 $\text{Al}:\text{Co}:\text{Mn}$  重量比 =  $66.5:30.0:3.5$ )  $82\text{ g}$  を  $25\%$  NaOH 水溶液  $350\text{ g}$  中へ  $5^\circ\text{C}$  で約  $20$  分間にわたって投入して展開した後、熱成、水洗して得られたラネーコバルトの水スラリー  $75\text{ g}$  (ラネーコバルト  $25\text{ g}$ 、水分  $50\text{ g}$ ) と T.C.H. 留出液  $1000\text{ g}$ 、さらに水を  $10\text{ g}$  仕込んだ後、オートクレーブ内の空気を、最初に  $\text{N}_2$ 、次いで  $\text{H}_2$  で置換し、 $\text{H}_2$  を室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) で  $35\text{ kg/cm}^2$  まで導入した (なお、 $\text{H}_2$  ガスは、 $150\text{ kg/cm}^2$  に充填されたボンベより、体積既知の蓄圧器および定圧弁を経由して、一定圧力で反応器に供給される)。次いで、オートクレーブのジャケットをスチームで加熱して昇温し、同時に撹拌機によつて反応器内を撹拌した。昇温開始後、2 分で約  $110^\circ\text{C}$  に達し、反応器内圧は  $35\text{ kg/cm}^2$  より  $44\text{ kg/cm}^2$  まで上昇した後、昇温がさらに続いているにも拘らず、圧力の低下が始まったので、水添反応による  $\text{H}_2$  の消費が始まったことが

- 26 -



確認された。そこで、定圧弁の2次圧力を50 kg/cm<sup>2</sup>Gに設定し、蓄圧器より連続的にH<sub>2</sub>を供給し、蓄圧器の圧力降下を経時的に測ることによつて、反応速度およびH<sub>2</sub>消費量を追跡した。昇温開始後、約4分で所定の150℃に達したので、その温度、圧力を保持するように装置を調整しながら水添を行なつた。反応速度の追跡から、反応は極めて安定して速く、昇温開始より90分後には、H<sub>2</sub>の合計消費量は理論消費量（仕込んだT.C.H.が全てA.D.O.に転化するのに必要な水素の量）の93%に達した。その後反応速度は急激に下がり、昇温開始後、180分経過した時点で、H<sub>2</sub>の消費は完全に止まり、その合計消費量は、理論量の99.5%であつた。そこで、H<sub>2</sub>の供給路を断ち反応器を急冷して、約1.5分で反応液を室温に戻し、反応器を開封して反応液をラネーコバルト共に回収したところ、1132gであつた。触媒を分別した後の反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、A.D.O.の生成収率は69%であつた。なお、A.D.O.の生成収率は含有されている

- 27 -

が98.0重量%、アジポニトリルが1.7重量%であつた。留出液の色度はHAZENで400、酸価は0.5であつた。

次に、内容積4.0Lの誘導攪拌機および加熱冷却用ジャケット付ステンレス製オートクレーブ（以下、単にオートクレーブと略す）を用いた。ラネーニッケルは、市販のラネーニッケル合金（川研ファインケミカル製、AL:Ni重量比=50:50）30gを25% NaOH水溶液130g中へ、550℃で1時間にわたつて攪拌下に投入して展開した後、熱成、水洗して得た。このようにして得たラネーニッケルの水スラリーを95%（V/V）含水エタノールで置換して、エタノールスラリーとしてオートクレーブに入れ（展開ラネーニッケル15g、エタノール分20g）、さらに、95%（V/V）含水エタノール1000gおよび30重量%水酸化ナトリウム水溶液20gをオートクレーブに入れた。次に、オートクレーブを水素置換した後、水素で加圧し、系を80℃、30 kg/cm<sup>2</sup>Gに設定した。この反応系は反応終了時

- 29 -

T.C.H.基準で計算したものである。以降の実施例、比較例ともに同様の計算である。

#### 実施例2

実施例1と同様にして電解および電解液から減圧蒸留によりアジポニトリルの除去を行ない、アジポニトリル8.2重量%、T.C.H.80.0重量%を含む高沸物残渣液を得た。

この高沸物残渣液からのアジポニトリルの除去、およびT.C.H.留出液の単離の分子蒸留条件を変える以外は、実施例1と同様に行なつた。アジポニトリル除去条件を、真空度1.0 mmHg、外壁面加熱温度180℃、高沸物供給速度4.0 g/minに設定して行なつた。留出率は8%であり、留出液中のアジポニトリル濃度83重量%、T.C.H.濃度17重量%であり、アジポニトリル除去率は91%であつた。蒸留残渣中のアジポニトリルの濃度は0.8重量%であつた。次に、T.C.H.留出条件を0.3 mmHgの真空度で200℃の外壁面加熱温度で、残渣液供給速度2.1 g/minに設定して行なつた。留出率は45%であり、留出液組成はT.C.H.

- 28 -

まで維持した。

次に、T.C.H.を速度1.5 g/minで加圧ポンプを用いて、オートクレーブ中に5.5時間にわたり逐次添加し、合計で500g添加した（0.1 g/min・g-Niに相当）。添加終了後、後反応を80分間行なつた。反応終了後、冷却、N<sub>2</sub>置換し、静置して触媒を沈降させた後に反応液を抜き出した。その後、さらに95%（V/V）含水エタノールで触媒を洗浄して、触媒に付着した反応液を抜き出した。反応液および洗浄液を合わせてPC分析してA.D.O.の生成収率を求めたところ、72%の収率であつた。

#### 実施例3

実施例2と同様にしてT.C.H.留出液を得、T.C.H.留出液500gに対して水500gを添加し、3Lの分液ロートで200回十分に振とうし、静置後2層分離して油層を単離した。油層中に水が4.0重量%含まれていた。

次に、実施例2と同様にして、オートクレーブ中にラネーニッケル、エタノール、水酸化ナトリ

- 30 -

ウムを入れ、反応系を90℃、30 kg/cm<sup>2</sup>Gに設定した。次に、実施例2と同様の条件で油層をオートクレーブ中に添加し、添加終了後、後反応を55分間行なつた。実施例2と同様にして後処理し、A.D.O.の収率を求めたところ、78%であつた。

#### 実施例4

実施例3において、T.C.H.留出液の水洗を留出液に対して水を4重量倍加えて水洗したほかは、実施例2と全く同様の操作を行なつた。オートクレーブ中への油層添加後の後反応時間は40分であり、A.D.O.の収率は81%であつた。

#### 実施例5

単一室電解槽は100×90cmの電解面を有する鉛合金を陰極とし、同じ電解面を有する炭素鋼を陽極としてなり、陰極と陽極を2cmの間隔で保つた。電解液は10重量部の油相および90重量部の水相でエマルジョンをなしており、水相の組成はAN約2.0重量%、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>約1.0重量%、K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>約3重量%、(EtBu<sub>3</sub>N)EtSO<sub>4</sub>0.3重量%お

- 31 -

に含まれる水素は電解終了時で0.16 vol%であり、陰極の消耗速度は0.21 mg/AH、陽極の消耗速度は0.23 mg/AHであり、不均一の陽極腐食物はまったくなかつた。また、消費アクリロニトリルに対するアジボニトリル収率は90%、T.C.H.の収率は7.5%であつた。

次に、上記電解で得られた油層を集め、水抽出処理を行ない、アクリロニトリル、プロビオニトリル、水を蒸留除去し、次いで、減圧蒸留によりアジボニトリルを除去した。この残渣中のアジボニトリルは11.0重量%であつた。

この残渣液からのアジボニトリルの除去は、径32mm、実段数5段の真空外套付蒸留塔を用いて、アジボニトリルを主成分として含む留分をバッチ蒸留し、真空度2.0mmHgで塔頂温度120～210℃までの留分を初留カットして行なつた。この蒸留残渣を遠心式分子蒸留器（大阪真空型、CMS-5A形）にかけ、T.C.H.の単離を行なつた。蒸留条件は、真空度0.02mmHg、加熱面温度150℃、処理速度1.0g/minに設定した。留出率

- 33 -

および若干のアジボニトリル、プロビオニトリル、1,3,6-トリ・シアノヘキサンを含んだ水溶液であり、リン酸でpH約8に調整した。油相は該水相と溶解平衡をなしており、その組成はアクリロニトリル約28重量%アジボニトリル約62重量%である。

このエマルジョンを電解面で線速1m/secになるように単一室電解槽に循環供給し、電流密度20A/dm<sup>2</sup>、50℃で電解を行つた。電解を始めると同時に、電解液タンクから油水分離器に送られたエマルジョンの水相を、約50℃に保温したイミノジ酢酸タイプのキレート樹脂（Lewatit TP207）（K<sup>+</sup>）型200αで6α/AHの割合で処理を始め、電解液タンクに循環した。

また、同時に油相を連続的に抜き出し、前記電解液組成を保つようアクリロニトリルおよび水を連続的に添加し、油相に溶解して抜き出された(EtBu<sub>3</sub>N)EtSO<sub>4</sub>を随時添加した。

このようにして2000時間電解を行つた結果、初期電解電圧は3.9Vで安定に推移し、発生ガス

- 32 -

は60%であり、留出液の色度はHAZEN500、酸価は1.1であつた。

この留出液を実施例2と全く同様にして水洗した。後反応時間は150分であり、A.D.O.の生成収率は65%であつた。

#### 実施例6

実施例1において、電解槽を1m×1mの通電面を有する大きさの陰、陽極を有し、かつ、1対ではなく3対から成る電解槽に変え、イオン交換樹脂としてスルホン酸型の強酸性イオン交換樹脂に変える以外は、実施例1と同様にして電解を行なつた。アジボニトリルの収率は88.5%であり、T.C.H.の収率は7.5%であつた。

次に、上記電解で得られた油層を集め、実施例1と同様にしてアジボニトリルを除去し、7.8重量%のアジボニトリル80.0重量%のT.C.H.を含有した高沸物残渣液を得た。

次に、スミス式大型分子蒸留器（神鋼フアウドラ製、12-4型、伝熱面積0.4m<sup>2</sup>、SS製）を用いて、アジボニトリル除去およびT.C.H.単離を

- 34 -

行なつた。アジボニトリル除去の分子蒸留条件は、真空度0.15 mmHg、外壁面加熱温度165℃、高沸物残渣供給速度200ℓ/Hrで操作した。留出液は20ℓ/Hrであり、残渣液は180ℓ/Hrであつた。残渣液中のアジボニトリル濃度は0.33重量%であつた。T.C.H.単離の分子蒸留条件は、真空度0.05 mmHg、外壁面加熱温度165℃、残渣液供給速度160ℓ/Hrで操作した。留出液は86ℓ/Hrであり、残渣液は74ℓ/Hrであつた。留出液組成は、アジボニトリルが0.67重量%であり、T.C.H.が99重量%であつた。

次に、このT.C.H.留出液を用いて水素反応を行なつた。反応条件は、展開ラネーコバルトの量を40g、水の量を85g、反応温度を135g、圧力を40 kg/cmGに変える以外は、実施例1と同様にした。反応時間は150分であり、A.D.O.の生成収率は74%であつた。

#### 実施例7

T.C.H.の単離までを大型分子蒸留器の運転条件を変える以外は、実施例1と同様にして行なつた。

- 35 -

95% (V/V) 含水エタノール200gを入れた。さらに、95% (V/V) 含水エタノール1050gおよび30重量%水酸化ナトリウム18gをオートクレーブに入れた。次に、オートクレーブを水素置換した後、水素で加圧し、系を90℃、30 kg/cmGに設定した。この反応系は反応終了時まで維持した。次に水洗油層を4g/minの速度で加圧ポンプで5.50時間にわたり逐次的にオートクレーブ中に合計1320g (T.C.H.含有留出液として1260g) 添加した(0.027g/min・g-Niに相当する)。添加後、後反応を10分間行なつた。反応終了後、実施例1と同様にして後処理し、GC分析してA.D.O.の生成収率を求めたところ、92%の収率であつた。

#### 実施例8～12

実施例7と全く同様に反応を行ない、反応終了後、触媒を沈降させて反応液を抜き出し、次いで、触媒を洗浄して洗浄液を抜き出した。次に、反応を1回行なつた触媒の存在しているオートクレーブ中に、実施例7と全く同様にして、含水エタノール1050gおよび水酸化カリウム水溶液18g

アジボニトリル除去の分子蒸留条件は、真空度0.07 mmHg、外壁面加熱温度146℃、高沸物残渣液供給速度140ℓ/Hrで操作した。留出液は40ℓ/Hrであり、残渣液は100ℓ/Hrであつた。残渣液中のアジボニトリル濃度は0.11重量%であつた。T.C.H.単離の分子蒸留条件は、真空度0.1 mmHg、外壁面加熱温度170℃、残渣液供給速度200ℓ/Hrで操作した。留出液は100ℓ/Hrであり、残渣液は100ℓ/Hrであり、残渣液は100ℓ/Hrであつた。留出液組成は、アジボニトリルが0.5重量%であり、T.C.H.が99重量%であつた。

次に、T.C.H.留出液を実施例4と同様にして水洗処理を行なつた。水洗油層には水が4.5重量%含まれていた。

次に、この水洗油層を用いて水素反応を行なつた。反応条件は、実施例2と同じ装置を用い、ラネーニッケル合金を10倍の300g用いて、10倍のスケールで展開ラネーニッケルを作り、オートクレーブに展開ラネーニッケル150g、

- 36 -

ール1050gおよび水酸化カリウム水溶液18gを入れ、次いで、系を90℃、30 kg/cmGに設定した。次に、実施例7と同様にして水洗T.C.H.留出液をオートクレーブ中に逐次添加し、1320g添加した。添加終了後、後反応を行ない、反応終了後、実施例7と同様にして反応液、洗浄液を抜き出した。以上の反応操作を5回行なつた。結果は以下のとおりである。

実施例No	後反応時間	A.D.O.収率
8	15分	90%
9	20分	89%
10	30分	85%
11	50分	80%
12	70分	72%

実施例7～12までの反応は同一触媒を用いて行なつており、A.D.O.単位重量当りに必要な触媒量は21.8g-ラネーニッケル/kg-A.D.O.である。

#### 実施例13

T.C.H.のオートクレーブ中への添加速度を0.015g/min・g-Niに変える以外は、実施例12と全く同

- 37 -

- 38 -

機にして反応を行なつた。結果は、後反応時間が45分であり、A.D.O.収率が79%であつた。

#### 実施例14

実施例7のなかで、展開ラネーニッケル150gを50gに変え、反応系を80℃、50kg/cdに変える以外は、実施例7と同様にしてオートクレーブに仕込み、反応準備をした。次に、水洗T.C.H.留出液を2.2g/minの速度で5時間にわたつて逐次的にオートクレーブ中に添加し、次いで、添加を停止し15分間加熱攪拌し、次いで、同速度で3時間再添加し、合計で1056g添加した(添加終了までの平均速度は0.0427g/min・g-Niに相当)。添加後終了後、後反応を25分を行なつた。反応液の処理は、実施例7と同様に行ない、A.D.O.を分析すると、A.D.O.の生成収率は85%であつた。

#### 実施例15

実施例7のなかで、オートクレーブへの30重量% KOH水溶液の添加量18gを30重量% NaOH水溶液30g添加することに変え、反応系の設定

- 39 -

次に、実施例2と同様にして水添操作を行なつた。後反応時間は220分であり、A.D.O.生成収率は53%であつた。

#### 比較例2

実施例1で得たアジボニトリルを7.1重量%含有した高沸点物残渣液を用い、アジボニトリル濃度を減らすことなしに、実施例1で用いた分子蒸留器を用い一挙にT.C.H.を単離することを試みた。分子蒸留条件は、真空度0.1mmHg、外壁面加熱温度230℃、高沸点物残渣液供給速度4.8g/minに設定した。留出率は20%、留出液中のアジボニトリル濃度は36重量%、T.C.H.濃度は62重量%であつた。このT.C.H.含有留出液を実施例2と同様にして水添した。A.D.O.の生成収率は57%であつた。

を90℃、30kg/cdから90℃、9kg/cdに変える以外は、実施例7と同様にして反応準備を行なつた。次いで、水洗T.C.H.留出液を1.5g/minの速度で12時間オートクレーブ中に逐次添加し、合計で1080g添加した(0.01g/min・g-Niの速度に相当)。反応終了後、後反応時間を50分を行なつた。反応液の処理は、実施例7と同様に行ない、A.D.O.を分析すると、A.D.O.の生成収率は83%であつた。

#### 比較例1

実施例1と同様にして、電解および電解液から減圧蒸留によりアジボニトリルの除去を行ない、アジボニトリル7.1重量%、T.C.H.81.0重量%を含む高沸点物残渣液を得た。

次に、径32mm、実段数5段を有する真空外装は蒸留塔を用いて高沸点物残渣液をバッチ蒸留した。初留を除き、真空度2.0mmHg、塔頂温度230℃の留分を単離した。留出液中のアジボニトリル濃度1.5重量%、T.C.H.濃度98重量%、色度はHAZENで1100、酸価は1.5であつた。

- 40 -

代理人 南 水

